

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-128927

(43)Date of publication of application : 28.10.1977

(51)Int.Cl.

C09D 5/00

C09D 5/38

(21)Application number : 51-045820

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 22.04.1976

(72)Inventor : MIKAMI MASATO
INAMURA KEIZO

(54) METHOD OF MANUFACTURING POWDER PAINT FOR METALLIC FINISH

(57)Abstract:

PURPOSE: The title powder paint characterized by the excellent applicability of electrostatic spray comprises secondarily coagulating the powder paint base and the metallic pigment by the addition of organic solvent or resin solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

公開特許公報

昭52—128927

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和52年(1977)10月28日

C 09 D 5/00

24(3) C 04

7333—48

C 09 D 5/38

24(3) C 9

7446—48

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤メタリック仕上げ用粉体塗料の製造方法

①特 願 昭51—45820

②出 願 昭51(1976)4月22日

⑦発 明 者 三上正人

平塚市東八幡4丁目17番1号

関西ペイント株式会社技術本部

内

⑧発 明 者 稲村恵三

平塚市東八幡4丁目17番1号

関西ペイント株式会社技術本部

内

⑨出 願 人 関西ペイント株式会社

尼崎市神崎365番地

明 細 書

1. 発明の名称

メタリック仕上げ用粉体塗料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 粉体塗料ベースと金属性顔料とをドライブレンドしてメタリック仕上げ用粉体塗料を作成するにあたり、有機溶剤または樹脂溶液を添加することにより該粉体塗料ベースと該金属性顔料とを二次凝集させることを特徴とするメタリック仕上げ用粉体塗料の製造方法。

2. 金属性顔料が、扁平な外形を有する、アルミニウム粉、ブロンズ粉、マイカ粉、または、天然または合成マイカ状酸化鉄粉である特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

3. 金属性顔料が、扁平な外形を有する、アルミニウム粉、ブロンズ粉、マイカ粉、または天然、または合成マイカ状酸化鉄粉の表面を、樹脂コーティングしたものである特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

4. 有機溶剤または樹脂溶液の添加量が、粉体

塗料ベースと金属性顔料との和100重量部に対して0.1～10重量部である特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

5. 添加する樹脂溶液の粘度が10ポイズ以下である特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

6. 添加する樹脂溶液の溶剤が、100℃以下の沸点を有し、かつ粉体塗料ベースを溶解しないものである特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

7. 添加する有機溶剤が100℃以下の沸点を有し、かつ粉体塗料ベースを溶解せず、樹脂コーティングされた金属性顔料の樹脂を溶解するものである特許請求の範囲第2項記載の粉体塗料の製造方法。

8. 粉体塗料ベースが、アクリル系、ポリエステル系、エポキシ系の熱硬化性粉体塗料である特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

9. 粉体塗料ベースと金属性顔料とをある程度ドライブレンドした後、有機溶剤または樹脂溶液

を添加し、二次凝集させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はメタリック仕上げ用粉体塗料の製造方法に関する。詳しくは粉体塗料ベースと金属性顔料とを、有機溶剤または樹脂溶液の添加により合体（二次凝集）させることを特徴とするメタリック仕上げ用粉体塗料の製造方法に関する。

自動車ボディには金属的外観を有する塗装仕上げ、いわゆるメタリック塗装が多用されており、粉体塗装においてもメタリック仕上げができる塗料に対する要求がたかまつている。

従来、公知のメタリック粉体塗料の製造方法としては

- (1) 粉体塗料ベースと金属性顔料とをベースレジンの融点以上で溶融ブレンドする方法。
- (2) 粉体塗料ベースと金属性顔料とをドライブレンドする方法。
- (3) 溶液形のメタリック塗料を製造した後噴霧乾燥法により溶剤を除去し、微粉のメタリック粉体

- 3 -

の問題点があり未解決の問題を残している状態である。

本発明者は前述のドライブレンド法の諸欠点を除き、かつドライブレンド法の特長を残すため、鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成した。

すなわち本発明は、粉体塗料ベースと金属性顔料とをドライブレンドしてメタリック仕上げ用粉体塗料を作成するにあたり、該粉体塗料ベースおよび該金属性顔料のほかに有機溶剤または樹脂溶液を添加し二次凝集させることを特徴とするメタリック仕上げ用粉体塗料の製造方法に関する。

本発明は、有機溶剤または樹脂溶液を添加し二次凝集させることにより、粉体塗料ベースと金属性顔料とを合体させ静電塗装時の金属性顔料と粉体塗料ベースの挙動を同一にさせたものである。

本発明製造方法は金属性顔料と粉体塗料ベースとが合体した静電塗装作業性およびメタリック仕上げ均一性の優れたメタリック仕上げ用粉体塗料を提供するとともに能率的で安全、無公害な製造法を確立するものである。

- 3 -

塗料を得る方法がある。

しかし、(1)の方法は粉体塗料ベースと金属性顔料との溶融ブレンドが高粘度で実施されるため、溶融ブレンド中に、金属性箔状顔料の外形が著しく割なわれ、塗膜の仕上りは金属的光沢（メタリック感）が失なわれ、極めて不満足なものである。

また、(2)の方法は仕上り感としてはかなり満足な結果が得られるものの静電塗装において粉体塗料ベースと金属性顔料とが一体とならずに別々に存在するため電界中において個別に挙動し、塗料中および塗膜中の金属性顔料含有率が大きく異なったり、また電界の強い所と弱い所で形成膜中の金属性顔料の含有率が異なるため、複雑な形状をした被塗物例えば自動車ボデーを塗装した場合、ボデーの部分によつてメタリック感が異なるという現象が生じる。

また、(3)の方法ではかなり良好なメタリック感のある塗膜が得られるが、製造設備がかなり高価であること、多量の有機溶剤を使用するので火災の危険があること、色替えが困難であることなど

- 4 -

本発明に用いられる粉体塗料ベースとしては通常の熱硬化性粉体塗料を用いることができ、代表例としてアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系熱硬化性粉体塗料を挙げることができる。

上記粉体塗料ベースは樹脂のほかに必要に応じて着色顔料、油溶性染料、その他、添加剤などを含有していてもよい。用いられる着色顔料としては各種のものを挙げる事ができ、例えばホルスターバウムブラウンHFR（西独、ヘキスト社製）、クロモフタノールレッドAJB（スイス、チバガイギー社製）、フタロシアニングリーン等の透明ないし半透明顔料及びカーボンブラックを代表例とする不透明着色顔料を挙げる事ができる。また油溶性染料としては広く公知のものを使用することができ、例えばオラゾールレッド2B、イルガセツトエローJRLTN、イルガセツトブラウンJOL（いずれもスイス、チバガイギー社製）等をその代表例として挙げる事ができる。

次に本発明における金属性顔料としては、金属（的）光沢を有し、微細で、かつ鱗片状、箔片状な

- 4 -

どの扁平な形状を有する顔料あるいは非金属顔料、およびこれらの顔料に特開昭50-37479などの方法により、樹脂コーティングを施した顔料が用いられる。金属性顔料の代表的なものとしては、アルミニウム粉、ブロンズ粉などの金属粉または合金粉、マイカ粉、天然および合成マイカ状酸化鉄粉などの金属(的)光沢を有する顔料およびこれらの顔料を樹脂コーティングしたものを挙げることができ、これ等のうちアルミニウム粉、マイカ粉、およびこれらを樹脂コーティングしたものが特に好ましい。

本発明において粉体塗料ベースと金属性顔料とを二次凝集(合体)させるために有機溶剤または樹脂溶液を使用するが、樹脂溶液を使用する場合、添加樹脂溶液の樹脂としては、室温で粉体になり得る樹脂(ガラス転移温度、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$)であれば使用することができ、特に限定はないが、粉体塗料ベース間の凝集防止の観点から、粉体塗料ベース用樹脂と異種であるものが好ましく、また金属性顔料として樹脂コーティングされたものを用

- 7 -

ベース間の凝集防止の点から好ましいが、溶解するものも用いられる。また金属性顔料として樹脂コーティングされたものを用いる場合、有機溶剤および添加樹脂溶液に使用する溶剤は、この顔料をコーティングした樹脂を溶解するものが好ましい。

また添加樹脂溶液の濃度は特に制限はないが、 $5 \sim 50$ 重量%が好ましく、室温で測定した溶液の粘度が 10 ポイズ以下のものが好ましい。すなわち 10 ポイズをこえる添加樹脂溶液を使用すると樹脂溶液が偏在し分散が不均一になる欠点がある。粉体塗料ベースと金属性顔料とを二次凝集させるために添加有機溶剤を用いる場合、金属性顔料として樹脂コーティングされたものを用い、添加有機溶剤が低沸点(100°C 以下)でかつ金属性顔料のコーティング樹脂を溶解し、粉体塗料ベースを溶解しないものが好ましいが、粉体塗料ベースを溶解するものも用いられる。また添加有機溶剤または添加樹脂溶液添加量は粉体塗料ベースと金属性顔料との和、 100 重量部に対して $0.1 \sim 10$ 重量部、特に $1 \sim 5$ 重量部が望ましい。

- 8 -

いる場合は、このコーティング用樹脂と同種のものが好ましい。ここでいう同種の樹脂とは、同一の樹脂、同種の単量体からなる樹脂、類似の単量体からなる樹脂などの相容性の優れた樹脂をいう。

異種の樹脂とは、同種の樹脂以外のもので、全体または大部分が異種の単量体からなる樹脂などの互いに相容性のよくない樹脂をいう。従つて、たとえば熱硬化性アクリル系樹脂と異種の樹脂としては、熱可塑性アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、乾性ないし不乾性脂肪酸変性アルキド系樹脂、アミノ樹脂(たとえばメラミン、ホルムアルデヒド樹脂)、纖維素誘導体(たとえばセルロースアセテートブチレート、エチルセルロース)、塩化ビニル、酢酸ビニル共重合樹脂などをあげることができる。その他の樹脂についてもその樹脂と異種の樹脂の概念は同様である。

添加樹脂溶液に使用する溶剤は添加樹脂の良溶剤であり、低沸点(100°C 以下)でかつ粉体塗料ベース用樹脂を溶解しにくいものが粉体塗料ベ

- 9 -

0.1 重量部未満では十分な二次凝集(合体)がおこらず、 10 重量部をこえると凝集がひどくなつたり粉体塗料ベースを溶解しすぎる欠点がある。

また添加有機溶剤または添加樹脂溶液の添加、分散時期については、粉体塗料ベースと金属性顔料とのドライブレンドの出発点において、添加有機溶剤または添加樹脂溶液を添加、分散しても十分満足する結果が得られるが、粉体塗料ベース間の凝集や金属性顔料間の凝集をさけるには、粉体塗料ベースと金属性顔料とを一定時間ドライブレンドした段階で、添加有機溶剤または添加樹脂溶液を添加、分散した方が分散が容易ですぐれた結果が得られる。

かくして添加有機溶剤または添加樹脂溶液によつて金属性顔料の合体された粉体塗料ベースはそのままでメタリック仕上げ用粉体塗料として使用できるが、必要に応じて減圧乾燥、粉碎、ふるい分け操作をしてメタリック仕上げ用粉体塗料としてもよい。

本発明の方法によりつくられたメタリック仕上

- 10 -

げ用粉体塗料は、静電スプレー方式での塗装性において特にすぐれている。すなわち、従来のドライブレンド方式でつくられたメタリック仕上げ用粉体塗料が、静電塗装において、粉体塗料ベースと金属性顔料が一体とならずに別々に存在するため、電界中において別個に挙動し、被塗物に均一に塗着させることが困難であつたのに比べ、本発明方法によつて製造される粉体塗料の場合は、静電塗装時、粉体塗料ベースと金属性顔料とが静電場において固着合体して挙動するため、均一で良好なメタリック仕上げが可能である。さらに粉体塗料ベースと金属性顔料とが固着合体しているため、塗料中および塗膜中の金属性顔料含有率に変動が無く、金属性顔料が塗着しにくいとか、逆に塗着しすぎるといふような現象を防止することができ、再現性よく静電塗装することが可能である。

以下実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明する。尚、以下実施例において部とあるは重量部を示す。

- 11 -

いて約1000で溶融、混練し、冷却後カッターミル（朋来鉄工所製）で粗粉碎した。これをミニケック・グライディングミル（ケック社製）で微粉碎し、150メツシュのジャイロシフター（徳寿工作所製）でふるい分けて、粉体塗料ベースIを製造する。

別に基体樹脂Iを固形分が30%になるようにトルオールで溶解させ、このもの10部を、有機溶剤を約35%含むアルミニウムペースト（東洋アルミニウム会社製アルミニウムペースト4919M、アルミニウム粉含有率65%）90部に加え、ミキサーを用いて均一な分散物とした後、温度計、攪拌器、冷却器を備えた4ℓ3つ口フラスコ中に仕込み70～20mmHgの減圧下で、最高70℃までの温度に加熱しつつ溶剤分を蒸留・除去した。放冷後フラスコ中の内容物を粉碎後、200メツシュのふるいに通し粗粒分を除いて樹脂コーティングアルミニウム粉Iを製造した。

一方

基体樹脂I

20部

- 13 -

実施例ノ

メチルメタアクリレート	20部
n-ブチルアクリレート	35
スチレン	25
2-ヒドロキシエチルアクリレート	2
グリシジルメタクリレート	18
	100

上記モノマー組成でベンゾイルパーオキサイドを触媒として共重合せしめ、数平均分子量10,000～15,000の基体樹脂Iをつくる。

基体樹脂I	95.0
無水トリメリット酸	5.0
フタロシアニングリーン （住友化学工業株式会社製GC）	2.0
モダフロー（モンサント化学株式会社製）	0.5
	102.5

上記の配合で各原料をヘンシエルミキサー（三井三池製作所、FMR-10L型）に仕込んで混合したのち、ブスコニーダー（PR-46型）を用

- 12 -

モダフロー （モンサント化学株式会社製）	0.5
ジクロールメタン	100
	120.5

を混合して添加樹脂溶液Iを作成した。

次に粉体塗料ベースI 1,000部と樹脂コーティングアルミニウム粉I 100部とをスーパーミキサー（川田製作所製）に仕込んで、2000rpmで1分間ドライブレンド行なつた後、添加樹脂溶液I 30部を滴下ロータを用いて約30秒間かかつて加え、2000rpmでさらに3分間ドライブレンドを行なつた。このドライブレンドされたものを4ℓ3つ口フラスコ中に仕込み、室温で10mmHgで1時間減圧乾燥させ、フジアトマイザーを用いて粉碎後、150メツシュのふるいを逃してグリーンメタリック粉体塗料Iを得た。

リン酸亜鉛系化成処理（日本パーカーライジング会社製、ボンデライト144）ならびにポリブタジエン系電着プライマー（関西ペイント株式会社、エレクトロンク200プライマー）を施した

- 14 -

冷延鋼板 (JIS G 3310 1000×900×0.8) 2枚をそれぞれI字型にまげ、一枚はI字型の内側から、他の一枚はI字型の外側から焼付乾燥後の膜厚が50〜60μになるように粉体塗料1を静電粉体塗装機 (仏、タムサメス社製、スタージェット) によつて塗装し、約180℃の電熱乾燥炉中で30分間焼付けた。

これによつて、2枚の塗板ともI字型の外側においても、また内側においても均一なメタリック感を有するグリーンメタリック仕上げの塗膜が得られた。

実施例2

実施例1における粉体塗料ベースIの100部に実施例1の減圧蒸留方法に準じて最高150℃までの温度に加熱して有機溶剤分を除去しただけで樹脂でコーティングされていないアルミニウム粉 (アルミニウムペースト49/9Mより溶剤分を除いたもの) 8部を加え、実施例1と同様に添加樹脂溶液Iを加えてドライブレンドを行なつてグリーンメタリック粉体塗料2を調製する。

-15-

ク粉体塗料3を得る。

この粉体塗料3を実施例1と同様の方法で塗装すると均一なメタリック塗膜が得られた。

実施例4

基体樹脂Iのかわりにポリエステル樹脂 (帝人社製、商品名S3001) を使用する以外は実施例1と同様の方法で樹脂コーティングアルミニウム粉IIを作製した。

次に、樹脂コーティングアルミニウム粉Iのかわりに樹脂コーティングアルミニウム粉II、添加樹脂溶液Iのかわりに、アセトンを使用する以外は実施例1と同様の方法で、ドライブレンド、粉碎などを行ない、グリーンメタリック粉体塗料4を得た。

この粉体塗料4を実施例1と同様の方法で塗装すると均一なメタリック塗膜が得られた。

実施例5

基体樹脂 I	95.0 部
無水トリメリット酸	5.0
モダフロー	0.5
	100.5

-17-

この粉体塗料2を実施例1と同様の方法で塗装、焼付けた結果、実施例1同様、均一なメタリック感を有するグリーンメタリック仕上げの塗膜が得られた。

実施例3

ポリエステル樹脂 (帝人社製、商品名S3001)	100
フタロシアニンブルー (西独、BASF社製、ヘリオゲンブルー7100)	1.0
トリグリシジルイソシアヌレート	1.0
モダフロー (モンサント化学社製)	0.5
	101.5

上記の配合で、実施例1と同様にして粉体塗料ベースIIを製造する。

一方、基体樹脂I20部、モダフロー0.5部をアセトン100部に溶解して添加樹脂溶液IIを製造した。

次に、実施例1の樹脂コーティングアルミニウム粉I100部と上記の粉体塗料ベースII1000部と上記の添加樹脂溶液II30部とを実施例1と同様の方法でドライブレンドし、ブルーメタリッ

-16-

上記の配合で実施例1と同様の製法を用いて粉体塗料ベースIIIを製造する。

次に加工マイカ粉 (米国、デュボン社製、パールアフレアNE-104-D) の90部にビスフエノールA・エピクロロヒドリン縮合型エポキシ樹脂 (シエル化学社製、商品名：エピコート1004) を固形分として30重量%含むトルオール溶液を10部加え、実施例1と同様の方法を用いて樹脂コーティングマイカ粉をつくる。

次に上記のエポキシ系樹脂を実施例1の場合と同様の濃度でアセトンに溶解して添加樹脂溶液IIIを製造する。

次に、粉体塗料ベースIのかわりに粉体塗料ベースIII、樹脂コーティングアルミニウム粉のかわりに樹脂コーティングマイカ粉、添加樹脂溶液Iのかわりに添加樹脂溶液IIIを用いる以外は実施例1と同様の方法でドライブレンド、粉碎などを行ないシルバーメタリック粉体塗料5を得た。

この粉体塗料5を実施例1と同様の方法で塗装、焼付けると均一なメタリック塗膜が得られた。

-18-

実施例 6 ~ 9

粉体塗料ベース I と樹脂コーティングアルミニウム粉 I を実施例 1 と同様にして製造する。

添加有機溶剤または添加樹脂溶液を添加するにつき以下の 7 種の場合についてドライブレンドを行なった。ただし、添加有機溶剤および添加樹脂溶液の部数は粉体塗料ベース I と樹脂コーティングアルミニウム粉 I との和 100 重量部に対する重量部数を示す。

- 1) 1 部のアセトンを添加する。
- 2) 2 部のアセトンを添加する。
- 3) 3 部のアセトンを添加する。
- 4) 1 部の添加樹脂溶液 A (基体樹脂 I をアセトンに溶解し室温で 5 ポイズになるよう調製)。
- 5) 2 部の添加樹脂溶液 A を添加する。
- 6) 3 部の添加樹脂溶液 A を添加する。
- 7) 1 部の添加樹脂溶液 B (基体樹脂 I をアセトンに溶解し室温で 10 ポイズになるよう調製)。
- 8) 2 部の添加樹脂溶液 B を添加する。
- 9) 3 部の添加樹脂溶液 B を添加する。

- 19 -

体塗料ベース I と樹脂コーティングアルミニウム粉 I との和 100 重量部に対する重量部数を示す。

- 1) 0.0 / 部のアセトンを添加する。
- 2) 2.0 部のアセトンを添加する。
- 3) 0.0 / 部の添加樹脂溶液 A (基体樹脂 I をアセトンに溶解し、室温で 10 ポイズになるよう調製) を添加する。
- 4) 2.0 部の添加樹脂溶液 A を添加する。
- 5) 3 部の添加樹脂溶液 C (基体樹脂^Iをアセトンに溶解し室温で 30 ポイズになるよう調製) を添加する。

上記の 5 種の場合について、実施例 1 と同様の方法で添加有機溶剤または添加樹脂溶液を添加しドライブレンドを行なったが、1) 2) の場合二次凝集の効果はほとんどなく、3) 4) の場合、ドライブレンド後ヘンシエルミキサー中で大きな一つのかたまりとなり、5) の場合、樹脂溶液が偏在し分散が不均一であつた。

特許出願人 関西ペイント株式会社

- 21 -

上記の 7 種の添加有機溶剤 (アセトン) または添加樹脂溶液を、実施例 1 と同様の方法で添加しドライブレンドを行ない、7 種のグリーンメタリック粉体塗料を得た。

これらを実施例 1 と同様の方法で塗装、焼付けた結果、実施例 1 と同様均一なメタリック感を有するグリーンメタリック仕上げの塗膜が得られた。

比較例 1

実施例 1 における粉体塗料ベース I と樹脂コーティングアルミニウム粉 I を用いて、添加有機溶剤、添加樹脂溶液のいずれも加えずにドライブレンドし、実施例 1 と同様の方法で塗装、焼付けたが、アルミニウム粉が偏在する不均一なメタリック感を持つ塗膜が得られた。

比較例 2 ~ 6

実施例 1 における粉体塗料ベース I および樹脂コーティングアルミニウム粉 I をドライブレンドするにあたり、以下の 5 種の添加有機溶剤または添加樹脂溶液を添加してドライブレンドを行なった。添加有機溶剤または添加樹脂溶液の部数は粉

- 20 -